

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141246

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01G 4/18
B29C 55/16
C08J 5/18
C08L 67/00
H01G 4/20
// (C08L 67/00
C08L 79:08)
B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 2000-333029

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : HATAYAMA AKIRA
NISHINO SATOSHI
KAWASE HIROKO

(54) POLYESTER FILM FOR CAPACITOR AND FILM CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester film for a capacitor, which can especially obtain a film capacitor for surface mounting, having a small change in a capacitance due to a reflow soldering process and having a satisfactory insulating resistance, without changing the design of the capacitor and which is suitably used for a chip-type capacitor.

SOLUTION: In the polyester film for the capacitor, the heat shrinkage percentage SMD(230) (%) at 230° C of an MD and the heat shrinkage percentage STD(230) (%) at 230° C of a TD lie within regions of expressions (1) - $1.0 \leq \text{SMD}(230) \leq 15.0$ and (2), and the surface roughness Ra(nm) and the surface roughness Rmax(nm) of the film satisfy the expressions (3) $30 \leq \text{Ra} \leq 100$ and (4) $400 \leq \text{Rmax} \leq 1500$.

$$(1) \quad 1.0 \leq \text{SMD}(230) \leq 15.0 \quad (2) \quad 1.0 \leq \text{STD}(230) \leq 15.0$$

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-141246

(P2002-141246A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 G 4/18

識別記号

3 3 0

F I

H 0 1 G 4/18

テ-マコード* (参考)

3 3 0 C 4 F 0 7 1

3 3 0 A 4 F 2 1 0

3 3 0 Z 4 J 0 0 2

B 2 9 C 55/16

5 E 0 8 2

B 2 9 C 55/16

C 0 8 J 5/18

C F D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-333029 (P2000-333029)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22) 出願日

平成12年10月31日 (2000.10.31)

(72) 発明者 畑山 章

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(72) 発明者 西野 聡

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(72) 発明者 川瀬 裕子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンデンサ用ポリエステルフィルムおよびフィルムコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 コンデンサの設計を大幅に変更することなく、リフローハンダ工程による静電容量変化が少なく、絶縁抵抗の良好な、特に表面実装用フィルムコンデンサが得られる、チップ型コンデンサ用途に好適な、コンデンサ用ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 MDの230℃における加熱収縮率 $S_{MD}(230)$ (230) (%) およびTDの230℃における加熱収縮率 $S_{TD}(230)$ (%) が下記の式(1)と(2)の領域内にあり、フィルムの表面粗さ R_a (nm)、 R_{max} (nm) が下記の式(3)と(4)を満たすコンデンサ用ポリエステルフィルム。

$$-1.0 \leq S_{MD}(230) \leq 15.0 \quad \dots \quad (1)$$

【式1】

【式1】

$$0.76 \leq \left(1 - \frac{S_{MD}(230)}{100}\right) \times \left(1 - \frac{S_{TD}(230)}{100}\right) \quad \dots \quad (2)$$

$$30 \leq R_a \leq 100 \quad \dots \quad (3)$$

$$400 \leq R_{max} \leq 1500 \quad \dots \quad (4)$$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 MD の 2 3 0 ° C における加熱収縮率 S_{MD} (230) (%) および TD の 2 3 0 ° C における加熱収縮率 S_{TD} (230) (%) が下記の式 (1) と (2) に示す領域内にあ *

$$-1.0 \leq S_{MD}(230) \leq 15.0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

【式 1】

【式 1】

$$0.76 \leq \left\{ 1 - \frac{S_{MD}(230)}{100} \right\} \times \left\{ 1 - \frac{S_{TD}(230)}{100} \right\} \quad \dots \dots (2)$$

$$30 \leq Ra \leq 100 \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$400 \leq Rmax \leq 1500 \quad \dots \dots \dots (4)$$

【請求項 2】 MD の引張強度 F_{MD} および TD の引張強度 F_{TD} が共に 1 1 0 ~ 3 0 0 MP a の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のコンデンサ用ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 フィルム厚みが 0.5 ~ 5 μ m であり、ポリエステルの溶融比抵抗が、 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のコンデンサ用ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 フィルムが、ポリエステルを主成分とし、ポリアーテルイミドが 1 ~ 5 0 重量%含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のコンデンサ用ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 ポリエステルフィルムが、長手方向と幅方向の延伸を同時に行ない 2 軸配向させたポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のコンデンサ用ポリエステルフィルム。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のコンデンサ用ポリエステルフィルムに金属層を設けてなる金属化フィルム。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のコンデンサ用ポリエステルフィルム、または請求項 6 に記載の金属化フィルムの少なくともいずれか一つを用いてなる表面実装用フィルムコンデンサ。

【請求項 8】 表面実装用に用いる請求項 7 記載のフィルムコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンデンサ用フィルムおよびフィルムコンデンサに関するものであり、さらに詳しくは、本発明は、表面実装を可能とする耐熱性の優れたコンデンサ用ポリエステルフィルムおよびポリエステルフィルムコンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、有機高分子フィルムを誘電体として用いたコンデンサは広く用いられている。例えば、特開昭 6 3 - 1 8 2 3 5 1 号公報および特開昭 6 3 - 1 9 4 3 1 8 号公報などに例示されるように、ポリエステルフィルムと金属箔を交互に巻回するか、あるいはフィルムに金属を蒸着して電極とし、これを巻回または

*り、かつ、フィルムの表面粗さ Ra (nm)、 $Rmax$ (nm) が下記の式 (3) と (4) を満たすことを特徴とするコンデンサ用ポリエステルフィルム。

積層することによりコンデンサを得る技術が知られている。

【0003】しかしながら、これらの有機高分子フィルムコンデンサは、ポリフェニレンスルフィドなどの一部の耐熱性の高い高分子化合物を除き、高分子化合物自体の耐熱性の問題により、近年の表面実装技術に十分対応できていない。具体的には、リフローハンダ工程で、コンデンサ素子は 2 1 0 ~ 2 4 0 ° C もの高温に 1 0 秒 ~ 1 分程度曝されるが、この際に静電容量が減少したり、絶縁抵抗が低下するか、程度がひどい場合には絶縁破壊が生じたりするという問題があった。

【0004】また、特開平 5 - 6 7 5 4 0 号公報、特開平 5 - 6 7 5 4 1 号公報および特開平 5 - 5 5 0 7 1 号公報に例示されるように、コンデンサの設計を変更することで、ポリエステルやポリプロピレンなどの本来耐熱性の低い高分子化合物を用いて、このような問題を回避できる技術も開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フィルムコンデンサの分野においては、最近の電気電子機器の高密度化およびコストダウンにより、さらにケース無し、無外装の表面実装用チップ型フィルムコンデンサの実現についての要求が高くなりつつある。そのため、上記の従来技術では、いずれもケースもしくは外装などが必要であり、その分寸法が大きくなり、製造工程も複雑になりコスト的にも不利であるという課題があった。

【0006】本発明の目的は、ポリエステルフィルム自体の耐熱性を改良することにより、コンデンサの設計を大幅に変更することなく、リフローハンダ工程による静電容量変化が少なく、絶縁抵抗の良好な、特に表面実装用フィルムコンデンサが得られる、チップ型コンデンサ用途に好適な、コンデンサ用ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、かかるコンデンサ用ポリエステルフィルムを用いたフィルムコンデンサ、好適には表面実装用フィルムコンデンサを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる問題を

解決するために次の構成を有する。すなわち、本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムは、MDの230℃における加熱収縮率 $S_{vd}(230)$ (%)およびTDの230℃における加熱収縮率 $S_{Td}(230)$ (%)が下記の式(1)*

$$-1.0 \leq S_{vd}(230) \leq 15.0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

【0010】

【式2】

$$0.76 \leq \left\{1 - \frac{S_{vd}(230)}{100}\right\} \times \left\{1 - \frac{S_{Td}(230)}{100}\right\} \quad \dots \dots (2)$$

$$30 \leq Ra \leq 100 \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$400 \leq Rmax \leq 1500 \quad \dots \dots \dots (4)$$

【0011】

【発明の実施の形態】本発明におけるコンデンサ用ポリエステルフィルムは、MDの230℃における加熱収縮率 $S_{vd}(230)$ (%)およびTDの230℃における加熱

$$-1.0 \leq S_{vd}(230) \leq 15.0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

【0013】

【式3】

$$0.76 \leq \left\{1 - \frac{S_{vd}(230)}{100}\right\} \times \left\{1 - \frac{S_{Td}(230)}{100}\right\} \quad \dots \dots (2)$$

上記の式(1)において、 $S_{vd}(230)$ が15.0%より大きいと、リフローハンダ付け工程でフィルムが収縮し、有効面積が低下するとともにコンデンサ素子に変形し、静電容量変化が大きくなる。積層コンデンサなどでは、この $S_{vd}(230)$ が上記範囲を超えて高いと、積層体の剥離が生じ、素子不動作、及び絶縁破壊に至る場合もある。また、 $S_{vd}(230)$ が-1.0%より小さいと、コンデンサ作成工程の熱処理で、フィルムがコンデンサ素子内で弛緩し、絶縁抵抗値にばらつきが生じ絶縁抵抗が悪化する。好ましくは $S_{vd}(230)$ は0.0%以上、10.0%

【0014】また、上記の式(2)の右辺は、本来的なフィルムの面積変化率を表しており、0.76より小さいと有効電極面積の減少により静電容量変化が大きくなる。好ましくは0.80以上であり、より好ましくは0.85以上である。特に上限は設けないが、フィルムの生産性の観点から1.10以下であることが好ましく、より好ましくは1.00以下である。

【0015】 $S_{Td}(230)$ については、式(2)を満たす上で40は制限は設けないが、さらに、素子変形を防止し静電容量変化を少なくし絶縁抵抗を良好なものにするために、-1.0%以上、10%以下であることが好ましい。よ★

$$30 \leq Ra \leq 100$$

$$400 \leq Rmax \leq 1500$$

フィルムの表面粗さが上記の範囲を超えて低きに過ぎる場合は、如何に230℃熱収を調整しても、リフローハンダ工程でフィルムのブロッキングが生じ、リフローハンダ工程後の絶縁抵抗が低下してしまう。また、フィルムの表面粗さが高きに過ぎる場合は、フィルム層間に空気

*と(2)に示す領域内にあり、かつ、フィルムの表面粗さ Ra (nm)、 $Rmax$ (nm)が下記の式(3)と(4)を満たすコンデンサ用ポリエステルフィルムである。

【0009】

【式2】

※収縮率 $S_{Td}(230)$ (%)が下記の式(1)と(2)に示す領域内にあることが必要である。

【0012】

【式3】

★り好ましくは、0.0%以上、7.0%以下である。

【0016】式(1)および式(2)を充足させるためには、熱固定工程の熱処理温度と、その後の弛緩工程の弛緩条件を適切に設定することが重要であり、例示するならば、熱固定温度は235℃以上の高温に設定し、弛緩工程においてはTDリラックス率を5~9%に設定する。このように高温の熱固定を実施した後に高率の弛緩処理をすると、テンターの弛緩工程でフィルムがたるみやすくなり、フィルムがテンター上下壁面に接触してフィルム破れが生じるので、風速分布を一定になるように管理することが重要である。

【0017】さらに、熱固定工程後と熱弛緩処理を繰り返し複数回実施する方法、即ち、例示するならば235~240℃で熱固定した後に130~170℃で3~5%TD弛緩処理をし、さらにその後再度230℃から240℃で熱固定した後に除冷するなどの方法によると、上述のフィルムたるみによる破れもなく効率的に本発明のフィルムを得ることが出来る。

【0018】本発明におけるコンデンサ用ポリエステルフィルムは、絶縁抵抗の観点から、フィルムの表面粗さ Ra (nm)、 $Rmax$ (nm)が下記の式(3)と(4)を満たすことが必要である。

【0019】

$$\dots \dots \dots (3)$$

$$\dots \dots \dots (4)$$

が入りすぎ、静電容量変化が大きくなる。

【0020】フィルムの表面粗さはより好ましくは、下記の範囲内であり、

$$32 \leq Ra \leq 80$$

$$500 \leq Rmax \leq 1300$$

さらに好ましくは、下記の範囲内である。

【0021】 $35 \leq R a \leq 60$

$600 \leq R m a x \leq 1100$

本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムにおいて、かかる表面形状を得るためには、フィルム中に不活性粒子を添加することが好ましく、不活性粒子としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、タルク、アルミナ、およびそれらの凝集体などを例示することができる。さらに、上記のような表面形状を得るために、架橋高分子粒子などを用いることができ

【0022】コンデンサ耐電圧の観点から、添加される粒子は、一次径が $0.01 \sim 0.1 \mu m$ で、凝集径が $0.3 \sim 3.0 \mu m$ である凝集シリカを主成分とすることが望ましい。また、さらに好ましくは凝集平均径の異なる2種以上の凝集シリカ粒子を添加することが良い。

【0023】これを例示するならば、 $0.2 \sim 1.0 \mu m$ の比較的小さい凝集シリカ粒子を $0.2 \sim 1.0$ 重量%以下の範囲で、平均粒径 $1.5 \sim 3.0 \mu m$ の比較的大きな凝集シリカ粒子を $0.02 \sim 0.5$ 重量%以下の範囲で添加することで本発明に好適なフィルム表面を形成することができる。

【0024】重合段階でこれらの粒子を添加する場合、所望の分散を得るためにジェットアジタによる分散やメディア分散を行なうことが効果的である。また、フィルム上にプライマー層を設ける場合には、プライマー層に公知の粒子を添加することによって目的とする表面を形成することもできる。

【0025】本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムのMDの引張強度 F_{MD} およびTDの引張強度 F_{TD} は、絶縁抵抗および静電容量変化の観点から、 $110 \sim 300 MPa$ であることが好ましい。より好ましくは $120 \sim 250 MPa$ であり、さらに好ましくは $130 \sim 220 MPa$ である。MD、TDいずれかが $110 MPa$ より小さいと、フィルムの配向が緩和し絶縁抵抗が低下する傾向がある。また、 $300 MPa$ 以上であると静電容量変化が大きくなる傾向があり、好ましくない。式(1)、式(2)を満たすためには熱固定温度は高い方が良いが、 F_{MD} 及び F_{TD} を上記範囲にするためには、熱固定温度は $245^\circ C$ 以下とするのが良く、また、熱固定工程前の2軸延伸フィルムの面配向 f_n は $0.160 \sim 0.180$ の範囲とするのが良い。

【0026】本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムの、改良効果が最も効果的に発揮されるフィルム厚みは、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu m$ である。より好ましくは $0.7 \sim 3.5 \mu m$ であり、さらに好ましくは $1.0 \sim 2.5 \mu m$ である。

【0027】本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムは、熔融比抵抗が $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ 以上であることが絶縁抵抗の観点から好ましい。熔融比抵抗は、よ

り好ましくは $1.5 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ 以上である。

【0028】熔融比抵抗を上記の範囲にするためには、重合触媒その他添加物の電導性イオンの量を選択し管理することが重要である。ポリマー（ポリエステル）を重合する際の触媒などとして、方法によってはやむなく電導性イオンを含む金属化合物を添加する必要がある。しかしながら金属イオンはリン酸で失活されるので、これによりフィルム中の実際の電気伝導に有効に働くイオン量を減少させることが出来る。フィルム中の Ca 、 Mg 、 Li 、 Mn などの金属元素の合計量 M からリン量 P を差し引いた $M-P$ なる量をこの指標とすることができる。この金属イオン残存量 $M-P$ は、 $0 \sim 200 ppm$ であることが、絶縁抵抗の観点から好ましい。より好ましくは $0 \sim 170 ppm$ であり、さらに好ましくは $0 \sim 150 ppm$ である。

【0029】本発明におけるポリエステルとは、エステル結合によって高分子化されている結晶性の熱可塑性樹脂化合物である。このようなポリエステルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分を重縮合することにより得られる。ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルエタレンジカルボン酸などを例示することができる。また、グリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどを例示することができる。これらのうち、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸およびナフタレン-2,6-ジカルボキシレートが特に好ましく、また、グリコール成分としては、エチレングリコールが特に好ましい。

【0030】該ポリエステルの融点は、 $250^\circ C$ 以上であることが耐熱性の点から好ましく、また生産性の面からは $280^\circ C$ 以下であることが好ましい。また、該ポリエステルは、二軸延伸性の面から熔融状態では光学的に等方であることが好ましい。

【0031】本発明で好ましく用いられるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレートなどを挙げることができるが、耐電圧性および加工性の観点から、特に好ましくはポリエチレンテレフタレートが用いられる。これらのポリエステルに50重量%以下、好ましくは15重量%以下の他の成分が共重合、ブレンドされていることは差し支えない。特に、絶縁抵抗および長期耐熱性の観点から、ポリエーテルイミドを1～50重量%含有することが好ましい。

【0032】本発明のポリエステルは、耐電圧性および機械特性の観点から、その極限粘度が好ましくは $0.50 dl/g$ 以上、より好ましくは $0.60 dl/g$ 以上、さらに好ましくは $0.65 dl/g$ 以上、最も好ましくは $0.7 dl/g$ 以上であることが好ましい。

【0033】本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムには、層間接着性を向上させる目的、もしくは耐湿性を向上する目的、または加工性を向上させる目的などのために、各種のプライマー層を設けることができる。実用的には、塗工の際の安全性および加工性の観点から、水溶性もしくは水分散性のプライマーを用いることが好ましいが、用途によってはそれ以外のプライマーを用いることもできる。プライマーの成分としては、アクリル樹脂、ウレタン系樹脂およびワックスなど各種の公知のプライマー剤を、目的に応じ単体もしくは混合あるいは共重合して用いることができる。

【0034】本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムは、2種以上のポリエステルフィルムを、2層以上に積層あるいは貼合わせを行なって得ることもできるが、絶縁抵抗および誘電正接（ $\tan \delta$ ）の観点からは、単層、単膜であることがより好ましい。

【0035】本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムは、示差走査カロリメータによる熱処理ピーク温度 T_{melt} が $190^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。 190°C 未満では、コンデンサの誘電正接の観点から好ましくない。また、 260°C を超えるものではフィルムの機械的特性やコンデンサの耐電圧や誘電正接が悪化し、好ましくない。熱処理ピーク温度 T_{melt} は、より好ましくは $220 \sim 255^{\circ}\text{C}$ であり、 $230 \sim 250^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

【0036】次に、本発明のコンデンサ用ポリエステルフィルムの製造方法について説明するが、本発明は必ずしもこれに限定されるものではない。

【0037】まず、前述したポリエステルを、その融点を超える温度で常法の押出機にて熔融押出しし、ガラス転移点以下に冷却、キャストし、ガラス転移点以上に加熱した後、長手方向に2.8～7.5倍延伸する。続いて、ステンターにてガラス転移点以上に加熱し、幅方向に3.0～6.0倍に延伸し、引き続き熱処理する。ここでの熱処理温度は、フィルムの温度にして $230^{\circ}\text{C} \sim [\text{融点} - 5^{\circ}\text{C}]$ であることが好ましい。 230°C 未満では高温ライフ性や誘電正接が悪くなり、また $[\text{融点} - 5^{\circ}\text{C}]$ を超えるとフィルムの耐電圧性や機械的特性が低下し、好ましくない。

【0038】本発明においては、絶縁抵抗および耐電圧性の観点から、特に延伸工程において、フィルムを長手方向と幅方向を同時に延伸することが好ましい。また、熱処理後、通常TD弛緩処理を行なうが、さらに、MDとTDの2軸同時弛緩処理を実施することで、加熱収縮率をバランス良く下げることができ、静電容量変化の観点から好ましい。

【0039】コンデンサ用ポリエステルフィルムにプライマー層を設ける場合は、この熱処理後のフィルムにコーティングを施す方法が例示できるが、例えば、長手方向に延伸した後にコーティング剤の塗布を行ない、ステ

ンターで幅方向に延伸する前に乾燥するインラインコーティングの手法を用いることもできる。

【0040】次に、コンデンサ用ポリエステルフィルムに金属層を設けて金属化ポリエステルフィルムとする場合には、少なくともフィルムの片面にアルミニウムを蒸着してコンデンサの内部電極となるアルミニウム蒸着膜を設けるが、このときアルミニウムと同時あるいは逐次に、例えば、ニッケル、銅、金、銀、クロム、亜鉛などの他の金属成分を蒸着することもできる。また、蒸着膜上にオイルなどで保護層を設けることもできる。アルミニウムの蒸着膜の厚さは、コンデンサの電気特性とセルフヒール性の点から $20 \sim 100 \text{ nm}$ （または表面電気抵抗で $1 \sim 5 \Omega / \square$ ）であることが望ましい。また、コンデンサ特性向上のために、TDマージンやその他のパターン蒸着を施すことが好ましい。

【0041】蒸着後の金属化ポリエステルフィルムには、必要により、特定の温度でエージング処理を行ったり、再度オフラインで熱処理を行ったりすることができる。また、絶縁もしくは他の目的で、この金属化ポリエステルフィルムの少なくとも片面にコーティングを施すこともできる。

【0042】このようにして得られたコンデンサ用ポリエステルフィルムまたは金属化ポリエステルフィルムは、公知の方法で積層もしくは巻回してフィルムコンデンサを得ることができる。巻回型フィルムコンデンサを例示するならば、金属化するフィルムの両面にアルミニウムを真空蒸着する。その際、長手方向に走るマージン部を有するストライプ状に蒸着する（表面と裏面のパターンは交互になるようにずらして蒸着する）。次に、表面の各蒸着部の中央と各マージン部の中央に刃を入れてスリットし、表面が一方にマージンを有し、裏面が反対側にマージンを有するような、テープ状の巻取リールにする。得られたリールと、金属化しない合わせフィルム各1本ずつを、幅方向に金属化フィルムが合わせフィルムよりはみ出すように2枚重ね合わせて巻回し、巻回体を得る。この巻回体から芯材を抜いてプレスし、両端面にメタリコンを溶射して外部電極とし、メタリコンにリード線を溶接して巻回型コンデンサ素子を得る。

【0043】〔物性の測定方法ならびに効果の評価方法〕

（1）加熱収縮率 S_{40} (230)、 S_{70} (230)

製膜後24時間以上 25°C 65%RH雰囲気下で経過したフィルムから、 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ の試料を1枚切り出し、油性インクを用いて、長さ 200 mm の標線をMD（フィルムの長手方向）、TD（フィルムの幅方向）に平行になるように互いに 100 mm ずつ離して3本、田の字を描くように引く。この標線の長さを改めて投影機を用いて測定し記録し、耐熱紙に挟んで、 230°C に設定したオープンに入れて加熱する。10分間加熱後オープンから取り出し、 25°C 65%RH雰囲気下で

1 時間自然冷却した試料について、同様に標線の長さを測定し、下記の式によって加熱前後の寸法変化率を得、MD、TD 各々 3 本の標線についての平均値を以て加熱収縮率を得る。

【0044】

【式4】

$$\left\{1 - \frac{\text{加熱後の標線長さ}}{\text{加熱前の標線長さ}}\right\} \times 100 \quad (\%)$$

(2) 表面粗さ Ra (nm)、Rmax (nm)

JIS B0601 に従い、(株)小坂研究所製の高精度薄膜段差測定器 ET-10 を用いて下記の条件にて測定した。

触針先端径 : 0.5 μm

触針加重 : 5 mg

測定長 : 1 mm

カットオフ値 : 0.08 mm

上記の条件で、位置 x について粗さ曲線 f(x) が得られたとき、表面粗さ Ra は、下記の式で与えられる。

【0045】

【式5】

$$Ra = \frac{1}{l_x} \int_0^{l_x} |f(x)| dx$$

(但し、式中、 l_x : 測定長 = 1 mm)

そして、上記測定範囲の最大の山と最深の谷を平均線と平行な 2 線で挟み、その間隔を最大高さ Rmax とする。

【0046】 (3) 引張強度

JIS K2127 に従い、インストロンタイプの引張試験器を用いて 25℃、65%RH 雰囲気下で下記の条件にて測定した。

試料幅 : 10 mm

チャック間距離 : 100 mm

引張速度 : 400%/分

引張強度は、試料破断時の負荷荷重値を、下記に述べるフィルム厚みを用いて算出した試験前の断面積で除した値であり、10 快速艇の平均値を以て引張強度を得る。

【0047】 (4) フィルム厚み

JIS C2151 に従い、10 枚重ねのフィルムの厚みを電子マイクロメータで測定し、5 点測定した平均値を枚数 (10) で除してフィルム厚みとした。

【0048】 (5) 面配向 fn

アタゴ社のアップの屈折率計を用い、光源をナトリウムとして、フィルムの屈折率 (長手方向 na、幅方向 nb、厚さ方向 nc) を測定し、次式により求めた。

【0049】

【式6】

(6)

特開 2002-141246

10

【式6】

$$fn = \frac{1}{2} (na + nb) - nc$$

(6) 粒子の平均粒径、分散

粒子を含有したポリエステルチップを、o-クロロフェノール溶解法で除去し、これをエタノールに分散させ、堀場製作所製 CAPA500 を使用し延伸沈降法で体積平均径および分散 σ を測定した。

10 【0050】 (7) 粒子の一次径

フィルムをプラズマ低温灰化処理にて表面のポリマを除去し、粒子を露出させる。処理条件は、ポリマは灰化されるが粒子は極力ダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、粒子の画像からその粒子を構成している一次粒子の直径を測定する。100 個の平均をとって粒子の一次径とした。

【0051】 (8) ポリエステルの極限粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

20 【0052】 (9) 溶融比抵抗

押出機の出口短管部に 25 cm² の電極を 2 枚対立して設置し (この際、電極間の空の絶縁抵抗を 10¹² Ω・cm 以上にする。)、試料を 280℃ で押し出する。ついで電極間に直流 5 kV を印加し、その際に流れる電流 I (mA) を測定する。280℃ における溶融比抵抗 ρ は、下記の式から求められる。

$$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = 1.25 \times 10^4 / I$$

(10) 金属イオン残存量 M-P

フィルム中の Ca、Mg、Li、Mn などの金属元素の定量を原子吸光法により行い、リン元素量は比色法により測定した。

【0053】 (11) 熱処理ピーク温度

パーキンエルマー社の示差走査カロリメータ DSC-7 を用いた。ポリエステルフィルムを 10 mg 採って試料とし、昇温速度 10℃/分 で 300℃ まで昇温し測定を行った。熱処理を行ったフィルムは、融点のピークよりも低い温度に融点とは異なる小さい吸熱ピークが認められる。このピークのピーク温度を読みとり、熱処理ピーク温度 T_{peak} とする。T_{peak} が融点に近く、融点ピークの肩にある場合は、融点ピークと熱処理ピークをチャート上で分離し、熱処理ピークのピーク温度を読みとった。

【0054】 (12) チップ型コンデンサの製造

ポリエステルフィルムの片面に表面抵抗が 2 Ω/□ となるようにアルミニウムを真空蒸着した。その際、長手方向に走るマージン部を有するストライプ状に蒸着した (蒸着部の幅 8.0 mm、マージン部の幅 1.0 mm の繰り返し)。次に各蒸着部の中央と各マージン部の中央に刃を入れてスリットし、左もしくは右に 0.5 mm のマージンを有する全幅 4.5 mm のテープ状に巻取り

ルにした。得られたリールの左マージンおよび右マージンのもの各1本ずつを、幅方向に蒸着部分がマージン部より0.5mmはみ出すように2枚重ね合わせて巻回し、静電容量約0.5μFの巻回体を得た。素子巻回には皆藤製作所製KAW-4NHBを用いた。この巻回体から芯材を抜いて、そのまま150℃、10kg/cm²の温度、圧力で5分間プレスした。この両端面にメタリコンを溶射して外部電極とし、メタリコン部に金属板をハンダ付けして、巻回型チップコンデンサ素子を得た。

【0055】(13)リフローハンダ付け処理
銅箔のパターンを配したガラスエポキシプリント基板上に上記の素子を置き、熱風で150℃、2分間加熱し、次いで230℃、1分間加熱しリフローハンダ付けを行なった。

【0056】(14)絶縁抵抗
25℃雰囲気下で、上記の方法で得たリフローハンダ付け後のコンデンサ素子を100Vにて1分荷電後の抵抗値を超絶縁計(HP製)を用い測定した。10000MΩ以上を良好、10000MΩ未満を不良とした。

【0057】(15)静電容量変化
コンデンサ素子完成後、25℃65%RH雰囲気下において5日以上経過したコンデンサ素子について静電容量を測定し、記録する。その素子を、上項の方法でリフローハンダ付け処理し、処理後の静電容量を測定し、記録する。各々の素子について下記の式によって静電容量変化を計算し、10個の試料の平均を以て静電容量変化を得る。

【0058】

【式7】

$$\left\{ \frac{\text{処理後の静電容量}}{\text{処理前の静電容量}} - 1 \right\} \times 100 \quad (\%)$$

静電容量は、安藤電気製LCRメータを用い、電圧1V、周波数1kHz、25℃65%RH雰囲気下にて測定した。また、静電容量変化は-7以上、+7%以下を良好とし、-7%未満、7%を超えるものを不良とした。

【0059】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。

【0060】(実施例1)熱可塑性樹脂としてポリエチレンテレフタレートを用いた。重合段階で、平均粒径0.4μmの凝集シリカ粒子(一次径が0.3μm)を0.5重量%、平均粒径2.0μm、凝集シリカ粒子を0.075重量%、それぞれ添加しチップを製造した。ジメチルフェニルフォスフォネートの添加量を調整し、溶融比抵抗を1.3×10⁹Ω・cmとした。このチップの極限粘度は0.60dl/gであった。

【0061】このチップを180℃で真空乾燥し、押出機に供給し、290℃で溶融させた後Tダイよりシート

を吐出させ、冷却ドラムにてキャストした。このようにして得られたフィルムを90℃に加熱し、長手方向に3.5倍延伸し、100℃に加熱して幅方向に3.6倍に延伸し、引き続き240℃で3秒間等幅熱固定した後に150℃で4%TD弛緩処理をし、さらに230℃で3秒間等幅熱固定した後に除冷し、1.5μmの二軸延伸フィルムを得た。S₉₀(230)は7.0%、S₁₀(230)は4.0%であった。これを真空蒸着法によりアルミニウムを2Ω/□となるように片面蒸着し、片面金属化フィルムとした後、巻回してフィルムコンデンサを得た。その結果、静電容量変化が-3%、絶縁抵抗は15000MΩと共に良好であった。結果を表1に示す。

【0062】(実施例2)横延伸終了後、240℃で8秒間等幅熱固定後、220℃で4%TD弛緩処理し、除冷した以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。静電容量変化は-0.4%であり、絶縁抵抗が11000MΩと、ともに良好であった。結果を表1に示す。

【0063】(実施例3)押出機の吐出量を調整し、二軸延伸後のフィルム厚みを6.0μmとする以外は、実施例1と同様のフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。絶縁抵抗は18000MΩ、静電容量変化は-4.5%と、ともに良好であった。結果を表1に示す。

【0064】(実施例4)重合時、ジメチルフェニルフォスフォネートの添加量を調整し、溶融比抵抗を1.2×10⁹Ω・cmとした以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。その結果、静電容量変化が-2.8%、絶縁抵抗は11000MΩと、共に良好であった。結果を表1に示す。

【0065】(実施例5)General Electric社製のポリエーテルイミド"ウルテム"(登録商標)1010を10重量%添加し、フィルム厚みを4.5μmとした以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。その結果、静電容量変化が-2.5%、絶縁抵抗は19000MΩと、共に良好であった。結果を表1に示す。

【0066】(実施例6)溶融押出ししたシートを、90℃で10秒間予熱した後、100℃にてMDに3.5倍、TDに3.5倍、同時に2軸延伸を行なった後、240℃で3秒間等幅熱固定した後に230℃でMD、TD2方向同時に各々4.0%弛緩処理し除冷してフィルム厚み2.0μmのフィルムを得たこと以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。その結果、静電容量変化が-1.8%、絶縁抵抗は15000MΩと、共に良好であった。結果を表1に示す。

【0067】(比較例1)横延伸終了後、230℃で8秒間等幅熱固定後、220℃で4%TD弛緩処理し、除冷したこと以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。静電容量変化は

−18.8%と不良となった。結果を表1に示す。

【0068】(比較例2)横延伸終了後、237℃で8秒間等幅熱固定後、弛緩処理をせずそのまま除冷した以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。静電容量変化は−15.3%であり不良となった。結果を表1に示す。

【0069】(比較例3)横延伸終了後、230℃で8秒間等幅熱固定後、220℃で4%TD弛緩処理し、その後200℃でさらに3%TD弛緩処理し、除冷したこと以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。静電容量変化は−14.2%であり不良であった。結果を表1に示す。

【0070】(比較例4)重合段階で添加する粒子を、平均粒径0.4μmの凝集シリカ粒子(一次径が0.3μm)を0.3重量%と、平均粒径2.0μmの凝集シリカ粒子を0.03重量%としてチップを製造した以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。その結果、静電容量変化が−2.1%であったが、絶縁抵抗は6000MΩと、不良であった。結果を表1に示す。

【0071】(比較例5)重合段階で添加する粒子を、平均粒径2.0μmの凝集シリカ粒子(一次径が0.4μm)を0.1重量%と、平均粒径4.0μmの凝集シリカ粒子を0.01重量%、それぞれ添加しチップを製造した以外は、実施例1と同様に実施してフィルムを製造し、フィルムコンデンサを得た。その結果、静電容量変化が−9.9%と不良であった。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

*
30

種 類	シリカ系無機粒子				ポリエステル組成物					
	平均粒径 (μm)	細孔容積 (ml/g)	比表面積 (m ² /g)	比表面積／ 細孔容積	吸湿度 (%)	粒子含有量 (重量%)	重合率 反応時間	7%元素量 (ppm)	極限粘度	粒子分散性
実施例 1	2.9	1.26	730	580	21.6	10.0	3：4.5	80	0.636	○
実施例 2	2.9	0.80	500	625	16.3	7.0	4：1.0	100	0.657	○
実施例 3	2.9	1.25	300	240	9.0	12.0	3：2.5	150	0.598	△～○
実施例 4	1.5	0.80	830	1038	39.0	3.0	4：0.5	80	0.645	○
実施例 5	0.5	1.26	730	580	22.6	7.0	3：5.5	50	0.638	○
実施例 6	0.3	1.26	730	580	23.6	10.0	3：1.5	25	0.625	○
比較例 1	2.9	1.26	730	580	21.6	10.0	2：1.5	320	0.504	△
比較例 2	0.5	1.26	730	580	22.6	21.0	1：1.0	50	0.452	×

/(C 0 8 L 67/00
79:08)
B 2 9 K 67:00
B 2 9 L 7:00

79:08)
B 2 9 K 67:00
B 2 9 L 7:00
H 0 1 G 4/24 3 2 1 C

F ターム(参考) 4F071 AA43 AA46 AA60 AF15Y
AF61Y AH12 BB08 BC01
BC10 BC12 BC16
4F210 AA24 AG01 AH33 QC07 QG01
QG18
4J002 CF001 CF031 CF061 CF081
CM042 GF00 GQ00
5E082 AA01 AB04 BC23 EE07 EE11
EE23 EE37 FF05 FG06 FG36
FG38 FG39 FG48 FG54 PP02
PP03 PP04 PP09